

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130428

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

B

C 0 4 B 35/44

C 0 4 B 35/44

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226512  
 (62) 分割の表示 特願平7-293710の分割  
 (22) 出願日 平成7年(1995)10月16日

(71) 出願人 591030983  
 科学技術庁無機材質研究所長  
 茨城県つくば市並木1丁目1番地  
 (72) 発明者 池上 隆康  
 茨城県つくば市吾妻2丁目13番地-1  
 908棟-103号  
 (72) 発明者 齋藤 紀子  
 茨城県つくば市春日1丁目11番地-4  
 203棟-305号

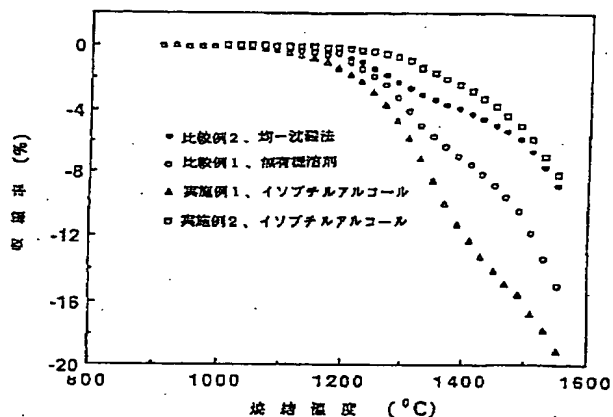
(54) 【発明の名称】 易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末

の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度であるばかりでなく易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末を得る。

【解決手段】 イットリウムイオンとアルミニウムイオンを生成するイットリウムアルミニウムガーネットの割合で含む酸性溶液に塩基性を発現する水溶液を加え、pHを6.5 ~ 1.0に保ちつつ水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を生成させ、大部分の母液を分離除去し、残った沈澱あるいはこの沈澱をさらに1回乃至複数回水洗し、大部分の洗浄液を分離除去して残った沈澱を、乾燥させることなく沈澱の容積に対して0.1 倍量以上の有機溶剤に分散し、次いで乾燥した後500 ~ 1400℃で仮焼する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリウムイオンとアルミニウムイオンを生成するイットリウムアルミニウムガーネットの割合を含む酸性溶液に塩基性を発現する水溶液を加え、pHを6.5～10に保ちつつ水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を生成させ、大部分の母液を分離除去し、残った沈澱あるいはこの沈澱をさらに1回乃至複数回水洗し、大部分の洗浄液を分離除去して残った沈澱を、乾燥させることなく沈澱の容積に対して0.1倍量以上の有機溶剤に分散し、次いで乾燥した後に500～1400℃で仮焼することを特徴とする易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法。

【請求項2】 水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を有機溶剤に分散する際に、まず水を溶解する有機溶剤に分散し、大部分の液体を分離除去した後に、水をほとんど溶解しない有機溶剤に分散し、次いで乾燥する請求項1記載の易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、疑似アルコキシド法による易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、Na発光管、レーザーホスト材料、さらにはシンチレータ等の発振用あるいは発光用の光学材料等の透光性焼結体や透明焼結体、また、耐食性材料等の高級セラミックス原料粉としても有用な、易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 イットリウムアルミニウムガーネットは、レーザーホスト材料やシンチレータ等の発振用あるいは発光用の光学材料としての応用が期待され、主として単結晶材料が用いられてきた。そして近年、より安価とすることのできるセラミックス製造法により作製された多結晶のイットリウムアルミニウムガーネットが注目されるようになった。このイットリウムアルミニウムガーネットは、上記の通りに、主な用途が光学材料であるため、気孔を完全に排除した透明度の高い焼結体として製造されなければならない、この実現のために、反応性、易焼結性、そして均一性に優れた原料粉末の開発が必要になっている。

【0003】 イットリウムアルミニウムガーネット多結晶体の製造方法としては、従来では、イットリウムイオンとアルミニウムイオンを含む酸性溶液にアンモニアを加えて水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムを共沈させ、次いで乾燥、仮焼した後に成形し、焼結して製造する方法が知られている。しかしながら、上記従来法では、母液から混入する不純物イオンを取り除くために共沈した沈澱を洗浄すると、ゼリー状になり、ろ過が難し

くなると同時に、ろ過した沈澱を仮焼すると、微細な一次粒子が強固に結合して大きな凝集粒子を形成するという問題があった。

【0004】 そこで母液に硫酸イオンを存在させ、尿素の熱分解によって発生させたアンモニアで中和するという従来の均一沈澱法を改良した方法（特開平2-92817号公報）が開発された。この方法により得られる沈澱は、嵩高い粒状で、ろ過性に優れ、母液からの不純物イオンの混入が少なく、このため、仮焼中の凝集粒子の成長が抑制され、焼結性が改善されている。

【0005】 この他、酸化イットリウム粉末と酸化アルミニウム粉末を調製後混合して焼結と固相反応を同時に行い、イットリウムアルミニウムガーネット透明焼結体を製造する固相法も開発された。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の改良均一沈澱法によるイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法には、尿素が多量に必要であることをはじめ、尿素は徐々に熱分解するため沈澱生成に長時間要する、さらには、粒状として沈澱した粉末の形状が仮焼後も残り、ゼリー状沈澱の場合程ではないが、大きな凝集粒子が生成される等の欠点があり、焼結性の改善は不十分であった。

【0007】 酸化物粉末同士を混合して焼結する固相法には、あらかじめアルコキシド法等で反応性や焼結性に優れた酸化イットリウムや酸化アルミニウムの粉末を調製する必要があるため、コスト高になる、また、組成変動のないイットリウムアルミニウムガーネットを得るためには高温で長時間の焼成が必要である等の欠点があった。

【0008】 ところで、一般に、水酸化アルミニウムを仮焼すると、多数の微細な酸化アルミニウム結晶子が、互いに結晶軸を揃えて強固に結合した巨大な凝集粒子を形成する。結晶子の結晶軸が揃った凝集体は、母塩の結晶構造に支配されて熱分解する結果、母塩の外形を残した結晶子の集団である形骸粒子に似ている。しかしながら、水溶液から沈澱した水酸化アルミニウムの一次粒子はきわめて微細で、仮焼後に得られる酸化アルミニウムの結晶子よりも小さいため、従来の形骸粒子の発生モデルによって酸化アルミニウムの凝集粒子の構造を説明することはできない。この場合には、水酸化アルミニウムを乾燥して仮焼する過程で、水酸化アルミニウムの一次粒子あるいは酸化アルミニウムの結晶子が再配列することによって形骸粒子に類似し、結晶軸の方向が揃っている凝集粒子に成長したと考えるべきである。いずれにしても、焼結による到達密度は凝集粒子の大きさに支配されるため、水酸化アルミニウムは難焼結性粉末になる代表的な母塩の一つと考えられている（セラミックス、vol. 11, No. 12, pp. 1101～1108）。同様に、水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムを共沈して得た沈澱を仮焼す

る場合にもそのような形骸粒子に類似したイットリウムアルミニウムガーネットの凝集粒子が成長する。

【0009】このため、従来では、水酸化物の沈澱から易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末を製造することはほとんど考えられていなかったのである。この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法の欠点を解消し、アルコキシド法よりもはるかに簡単な化学的手法で作製したイットリウムとアルミニウムの水酸化物の沈澱から優れた焼結性を有するイットリウムアルミニウムガーネット粉末を製造することのできる、易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】この出願は、上記の課題を解決するものとして、請求項1に係る発明は、イットリウムイオンとアルミニウムイオンを生成するイットリウムアルミニウムガーネットの割合で含む酸性溶液に塩基性を発現する水溶液を加え、pHを6.5～10に保ちつつ水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を生成させ、大部分の母液を分離除去し、残った沈澱あるいはこの沈澱をさらに1回乃至複数回水洗し、大部分の洗浄液を分離除去して残った沈澱を、乾燥させることなく沈澱の容積に対して0.1倍量以上の有機溶剤に分散し、次いで乾燥した後に500～1400℃で仮焼することを特徴とする易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法を提供する。

【0011】また、この出願の請求項2に係る発明は、上記請求項1に係る発明において、水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を有機溶剤に分散する際に、まず水を溶解する有機溶剤に分散し、大部分の液体を分離除去した後に、水をほとんど溶解しない有機溶剤に分散し、次いで乾燥する易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法を提供する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、この出願の発明の易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法についてさらに詳しく説明する。この出願の発明により、従来のアルコキシド法よりもはるかに簡単な化学的手法で作製したイットリウムとアルミニウムの水酸化物の沈澱から易焼結性を有し、高純度のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造が可能となる。

#### <A>沈澱の生成

この出願の発明に易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法に用いるイットリウムイオンとアルミニウムイオンを含む酸性溶液は、アルミニウムイオンを含む酸性水溶液、たとえば硫酸アルミニウム、アンモニウムミョウバン、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の水溶性のアルミニウム化合物を水に溶解す

るか、アルミニウムを適当な濃度の硫酸、塩酸、硝酸等に溶解するかにより得られる酸性水溶液に、硫酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム等を溶解することにより得られる。また、イットリウムイオンとアルミニウムイオンを含む酸性溶液は、イットリウムとアルミニウムを適当な濃度の硫酸、塩酸、硝酸等に溶解することにより得られる。その濃度は、飽和溶液濃度を上限とする濃度でよく、好ましくは、 $Y_3Al_5O_{12}$ 換算で水1リットルに対して0.05～0.5モル程度とする。

【0013】この出願の発明に用いる塩基性を発現する水溶液は、イットリウムイオンとアルミニウムイオンを含む水溶液のpHを6.5～10の範囲とすることができるものであれば特に制限されない。pH6.5～10の限定は、水酸化イットリウムはpH6以上で沈澱し、水酸化アルミニウムはpH12以上で溶解することに基づく。このpH範囲にある限り両水酸化物は実質上完全に沈澱する。塩基性を発現する水溶液としては、アンモニア、尿素、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等の水溶液が例示される。これらの水溶液の濃度は、飽和溶液濃度を上限とする任意の濃度でよく、好ましくは水1リットルに0.05～3モル程度である。

【0014】炭酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムは、酸性溶液に加えると炭酸ガスを発生し、反応液を攪拌する能力を持つため、均一な沈澱を生成させるのに好ましい。尿素のように反応液中で徐々に分解して塩基性を発現する化合物は、安定な高い粒状の沈澱を生成させるので特に好ましい。その一方で、この種の化合物については、反応時間が長くなる、試薬が高価であるなどの欠点があるので、尿素のように反応液中で徐々に分解して塩基性を発現する化合物は、仮焼後の粉砕をできるだけ避けたい、超高純度材料のように付加価値を高めた特殊材料を製造するのに好適となる。

【0015】水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの共沈は、これが生成する溶液中の硝酸イオンや塩素イオンの濃度が高い時には、一次粒子同士は粗く凝集し、ろ過は比較的容易となる。ところが、硫酸イオンを含んだ沈澱以外は、水洗で凝集が容易に解け、ゼリー状の沈澱になる。ゼリー状の沈澱を乾燥すると、強固な塊が形成されてしまい、たとえアルミナ乳鉢等で粉砕して仮焼しても緻密で強固な凝集粒子が成長し、難焼結性となる。しかしながら、ゼリー状の沈澱となっても、有機溶媒に分散した後に乾燥した粉末の塊は脆弱であり、アルミナ乳鉢等で容易に粉砕することができる。そこで、この出願の発明では、水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を有機溶剤に分散し、焼結性を改善する。

【0016】ただ、仮焼後のイットリウムアルミニウムガーネット粉末中には強固な凝集粒子が混在する傾向があるので、凝集を完全に破壊するためには、ボールミル等の粉砕機で粉砕する必要がある。また、硝酸イオンや塩酸イオンを多量に含む水溶液からろ過分離した水酸化

イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱の乾燥体は、水洗によるゼリー状の沈澱から得られる乾燥体程強固ではない。しかしながら、この場合には、有機溶剤処理を施しても乾燥後に残留する硝酸イオンや塩素イオン等の不純物のために、最終的に得られる粉末の焼結性は、ゼリー状の沈澱を有機溶剤処理した場合より多少劣化する。

【0017】一方、硫酸イオンを含んだ水溶液から生成した水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱は、嵩高い凝集体を形成する。この凝集体は比較的安定であり、2～3回水洗してもゼリー状にまで変化することはない。ろ過性は比較的良好である。50℃以上の温度において生成した沈澱の凝集体は特に安定である。このように嵩高く、安定な凝集体を有機溶剤に分散すると、凝集体内の水分が容易に有機溶剤に置換され、ろ過後に乾燥しても、また、ろ過せずに分散液を蒸発して乾燥しても、乾燥粉末は容易に微細な粒子まで粉碎可能となる。硫酸イオンのこのような効果は、硫酸イオンが溶液中に存在する限り実現され、硫酸イオンを、沈澱が生成する以前に加えても、また、沈澱が生成した後の懸濁液に加えても、あるいは硝酸イオンや塩素イオンが存在していても等しく実現される。

【0018】さらに硫酸イオンの場合には、硝酸イオンや塩素イオンに比べ、仮焼段階における凝集粒子の成長促進効果を見逃すこともできる。これらの意味において、原料には硫酸塩又はアンモニウム硫酸塩等が好ましいと言える。以上のように、この出願の発明において硫酸イオンは効果的であるが、その効果は低濃度側で臨界点がある。すなわち、硫酸イオンがイットリウムイオンとアルミニウムイオンの合計量に対して0.05倍以上存在すると、嵩高い粒状の沈澱が生成し、硫酸イオン濃度の増加につれて粒状粒子の安定度は増していく。ただ、硫酸イオンが1.2倍以上になると、水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの共沈に取り込まれた硫酸イオンの影響により仮焼した際に大きな凝集粒子が生成し、緻密な焼結体を作ることができなくなる。このため、実用的な硫酸イオンは、イットリウムイオンとアルミニウムイオンの合計量に対する濃度比で0.05～1.2の範囲にある。好ましくは、0.2～1.1の範囲である。

【0019】そして、この出願の発明では、生成した水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムの沈澱を分散液から分離するが、その際には、大部分の母液を分離除去したり、また、こうして残った沈澱を1回乃至複数回水洗し、大部分の洗浄液を分離除去する。分散液から沈澱を分離する方法としては、デカンテーション法やろ過法が適宜採用される。

#### < B > 有機溶剤への分散

以上のようにして生成、分離した沈澱を乾燥すると、沈澱の一次粒子が再配列して強固な凝集粒子が形成され、有機溶剤に分散しても凝集構造を完全に解消することは

難しい。そこで、この出願の発明においては、沈澱を乾燥することなく有機溶剤に分散する。分散に当たっては、これに先行して沈澱を上記の通りに水洗するのが好ましい。それは、沈澱中の硝酸イオンや塩素イオンは仮焼中に凝集粒子の成長を促進させるためであり、同時に、沈澱を仮焼すると硝酸ガス、塩素ガス、亜硫酸ガス等の有害ガスが発生するためでもある。水洗の方法は、通常行われている方法でよく、洗浄水も一般的な水洗において期待されている程度の純度でよい。通常は、イオン交換水や蒸留水が用いられる。

【0020】有機溶剤は、大部分の水分を除去した後に残っている沈澱中の水と置換して粒子間の結合力を弱め、乾燥した時に生じる強固な凝集粒子の形成を阻止する役割を果たす。このような有機溶剤としては、たとえば、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、酢酸イソアミール、ポリエチレングリコール等の親水性乃至は極性のある有機溶剤を例示することができるが、以上の使用目的を満たすものであればその種類は特に制限されない。また、有機溶剤は、それらの1種又は2種以上とすることもできる。

【0021】有機溶剤の中で水を溶解することができる有機溶剤、たとえば炭素数が3個以下のアルコール類は、沈澱を容易に分散させ、また、沈澱中の水を取り込むこともできるため、分散した後に再度ろ過しても大部分の水分が除去され、粒子表面を有機溶剤で覆うことができる。ただ、その効果はそれほど大きくはないので、水を溶解することができる有機溶剤を選択する場合には、硫酸イオンの助けで嵩高い凝集粒子の沈澱を生成することが好ましい。

【0022】そして、乾燥は、水を含む有機溶剤を除去した後に行う。あるいは乾燥は、沈澱を分散させたまま有機溶剤を水分とともに蒸発させることにより行ってもよい。一方、水を溶解しない有機溶剤では、水を含んだ沈澱物を分散させるのが実質上難しい。そこで、水を溶解しない有機溶剤を選択する場合には、沈澱を含む有機溶剤を攪拌混合しながら加熱し、有機溶剤を蒸発させると同時に粒子表面を覆っている水分を蒸発させて粒子表面の水分子を有機溶剤の分子で置換する。有機溶剤を沸騰させると、沈澱の一次粒子の表面上の水分子が有機溶剤分子と速やかに置換するので好ましい。有機溶剤の蒸発は乾燥するまで行っても、沈澱粒子表面を有機溶剤の分子が十分に覆うまでとしてもどちらでも構わない。その際には、有機溶剤はろ過により除去すればよい。

【0023】このような有機溶剤への分散の効果は、有機溶媒の量が沈澱の容積に対して0.1倍以上で認められる。その量が増加する程効果は向上するが、20倍量を上回ると、特に顕著な効果の向上は認められなくなる。なお、この出願の発明では、沈澱をまず水を溶解する有機溶剤に分散し、大部分の液体を分離除去した後に、水

をほとんど溶解しない有機溶剤に分散すると、大部分の有機溶剤はろ過により除去され、蒸発させる有機溶剤量を大幅に削減することができ、作業時間が短縮されるので好ましい。

#### < C > 仮焼

共沈した水酸化イットリウムと水酸化アルミニウムは微細であり、このため、500℃と比較的低温でも反応が速やかに進行し、融点まで安定なイットリウムアルミニウムガーネットが生成する。したがって、仮焼温度は、500～1400℃の範囲が適当であり、好ましくは、700～1350℃である。

【0024】以下実施例を示し、この出願の発明の易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法についてさらに詳しく説明する。

#### 【0025】

##### 【実施例】

(実施例1、比較例1) 硝酸イットリウム2.2gとアンモニウムミョウバン45.3gを1000mlの蒸留水に溶解した後、アンモニア水を加え、pHを8に調整した。そして、pHを8に保ったまま、この溶液を90℃に2時間保持した。生成した沈澱をろ過した後、蒸留水で2回洗浄し、再度ろ過した。得られた沈澱を2等分し、その一方(実施例1)を直ちに200mlのイソブチルアルコールに分散し、窒素ガス気流中で分散液を穏やかに沸騰させ、水分や有機溶剤を蒸発させて乾燥した。残りの半分の沈澱(比較例1)は窒素ガス気流中で風乾した。乾燥後、両粉末をアルミナ乳鉢とアルミナ乳棒で軽く解し、1100℃で仮焼した。

【0026】こうして得られた仮焼粉末をアルミナ乳鉢とアルミナ乳棒で3分間程砕いた後に、金型を用いて圧力30MPaで成形し、さらに200MPaで静水圧プレスしてから大気雰囲気中、1500℃で2時間焼結した。得られた焼結体の焼結密度を調べたところ、有機溶剤処理した方(実施例1)は理論密度の95%、未処理の方(比較例1)は65%であった。

【0027】また、有機溶剤処理及び未処理のイットリウムアルミニウムガーネットをそれぞれ直径約5mm、長さ約6mmの錠剤にし、これを10℃/minで1570℃まで昇温した時の焼結による収縮率を調べた。その結果を示したのが図1である。この図1から明らかなように、有機溶剤処理したイットリウムアルミニウムガーネット

(実施例1)は、収縮率特性が有機溶剤処理しないもの(比較例1)に比べはるかに良好である。

(比較例2) 特開平2-92817号公報に記載されている方法に従い、硝酸イットリウム7gとアンモニウムミョウバン14.4g、尿素50gを1000mlの蒸留水に溶解した後、95℃まで昇温し、この温度に5時間保持した。次いで、2リットルの水を加え、尿素的分解を停止させてろ過した。生成した沈澱を3回水洗し、窒素ガス気流中で風乾した。乾燥後の粉末には実施例1と同様の処理を同様の条件で施した。

【0028】得られた焼結体の焼結密度を調べたところ、イットリウムアルミニウムガーネットの焼結密度は理論密度の70%であった。また、このイットリウムアルミニウムガーネットについて実施例1と同様に焼結による収縮率を調べ、その結果を図1に合わせて示した。

(実施例2) 硝酸イットリウム11.02gと硝酸アルミニウム18.8gを500mlの蒸留水に溶解した後、アンモニア水を加え、pHを8に調整し、このpHに2時間保った後に生成した沈澱をろ過し、イソブチルアルコールに分散した。次いで、窒素ガス気流中で分散液を穏やかに沸騰させ、水分や有機溶剤を蒸発させて乾燥した。乾燥後の粉末には実施例1と同様の処理を同様の条件で施した。

【0029】得られた焼結体の焼結密度を調べたところ、イットリウムアルミニウムガーネットの焼結密度は理論密度の85%であった。また、このイットリウムアルミニウムガーネットについても実施例1と同様に焼結による収縮率を調べ、その結果を図1に合わせて示した。もちろんこの出願の発明は、以上の実施形態によって限定されるものではない。

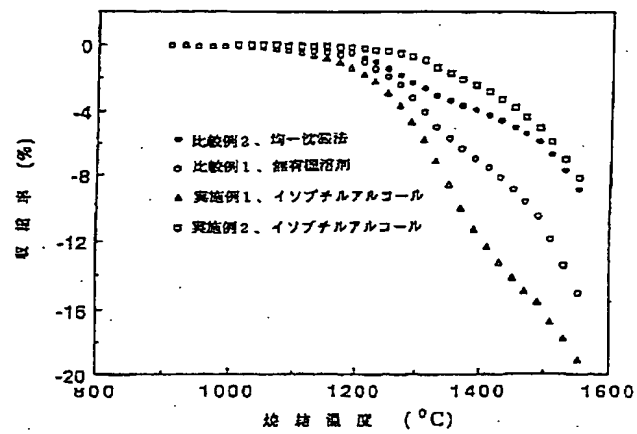
#### 【0030】

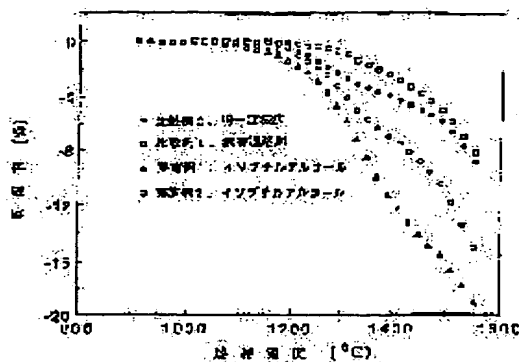
【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末を種々の問題なく製造することができる。また、有機溶剤は仮焼中に燃焼して粉末から完全に除去され、得られるイットリウムアルミニウムガーネット粉末は高純度ともなる。このため、この出願の発明により製造される易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末は、Na発光管、レーザーホスト材料等の透明焼結体や耐食性材料等の高級セラミックスを製造するための原料粉末として極めて有用となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明の易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法により製造されたイットリウムアルミニウムガーネットの焼結による収縮率の変化を比較例とともに示した相関図である。

【図1】





# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130428  
 (43)Date of publication of 18.05.1999  
 application :

(51)Int.CI.

C01F 17/00  
 C04B 35/44

(21)Application number : 10-226512  
 (22)Date of filing : 27.07.1998

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG  
 ant : MATER  
 (72)Inventor : IKEGAMI TAKAYASU  
 or : SAITO NORIKO

(54) EASILY SINTERABLE YTTRIUM ALUMINUM GARNET POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high purity easily sinterable yttrium aluminum garnet powder.  
 SOLUTION: An aq. soln. that exhibits basicity is added to an acidic soln. contg. yttrium ions and aluminum ions in the ratio between yttrium and aluminum in formed yttrium aluminum garnet, precipitates of yttrium hydroxide and aluminum hydroxide are formed while keeping pH 6.5-10 and the majority of the mother liquor is separated off. The remaining precipitates are dispersed in  $\geq 0.1$  time as much org. solvent as the precipitates by volume without drying optionally after the precipitates are washed once or more times and the majority of the washing water is separated off. The precipitates are then dried and calcined at 500-1,400°C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.1998  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3012925  
 [Date of registration] 17.12.1999  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The water solution which discovers basicity is added to the acidic solution included at a rate of the yttrium aluminum garnet which generates yttrium ion and aluminum ion. Precipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide is made to generate, keeping pH at 6.5-10. Or multiple-times rinsing is carried out. this precipitation -- the precipitation which carried out separation removal of most mother liquors, and remained, or 1 more time -- It is 0.1 to the volume of precipitation, without drying the precipitation which carried out separation removal of most penetrant removers, and remained. The manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature characterized by carrying out temporary quenching at 500-1400 degrees C after distributing to the organic solvent more than the amount of double and drying subsequently.

[Claim 2] The manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of sinterable nature according to claim 1 which distributes to the organic solvent which hardly dissolves water, and is subsequently dried after distributing to the organic solvent which dissolves water first and carrying out separation removal of most liquids, in case precipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide is distributed to an organic solvent.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Invention of this application relates to the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature by the false alkoxide method. Invention of this application relates to the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of sinterable nature useful also as high-class ceramic raw material powder, such as translucency sintered compacts and transparence sintered compacts, such as Na arc tube, a laser host ingredient, and an optical material of further the for objects for an oscillation, such as a scintillator, or for luminescence, and a corrosion resisting material, in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Objects for an oscillation, such as a laser host ingredient and a scintillator, or the application as an optical material for luminescence was expected, and, as for a yttrium aluminum garnet, the single crystal ingredient has mainly been used. And the yttrium aluminum garnet of the polycrystal produced by the ceramic manufacturing method which can be made recent years more cheap came to attract attention. This yttrium aluminum garnet must be manufactured as a sintered compact with the high transparency which removed pore completely as above-mentioned since the main applications were optical materials, and development of the raw material powder which was excellent in reactivity, sinterable nature, and homogeneity for this implementation is needed.

[0003] As the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet polycrystalline substance, ammonia is added to the acidic solution containing yttrium ion and aluminum ion, and the method of carrying out coprecipitation, fabricating a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide subsequently to, after carrying out temporary quenching, desiccation and, sintering them, and manufacturing them is learned for the former. However, when the precipitation which coprecipitated in order to remove the impurity ion mixed from a mother liquor in the above-mentioned conventional method was washed, while it became jelly-like and filtration became difficult, when temporary quenching of the filtered precipitation was carried out, there was a problem that a detailed primary particle joined together firmly and formed big floc.

[0004] Then, sulfate ion was made to exist in a mother liquor, and the approach (JP, 2-92817, A) which improved the conventional homogeneous precipitation method that the ammonia generated by the pyrolysis of a urea neutralized was developed. the precipitation obtained by this approach -- \*\* -- high -- it is granular and excels in filterability, and there is little mixing of the impurity ion from a mother liquor, for this reason, growth of the floc under temporary quenching is controlled and the degree of sintering is improved.

[0005] In addition, it mixed after preparing yttrium oxide powder and aluminum oxide dust, sintering and solid phase reaction were performed to coincidence, and the solid phase technique which manufactures a yttrium aluminum garnet transparence sintered compact was also developed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although after temporary quenching remained [ the configuration of the powder which

precipitated as still more nearly granular which precipitation takes for a long time in order that ureas including a urea being required for a large quantity may pyrolyze it gradually for the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder by the above-mentioned amelioration homogeneous precipitation method ] and it was not the case of jelly-like precipitation, there was a fault of big floc being generated and the improvement of a degree of sintering was inadequate.

[0007] in order to obtain the yttrium aluminum garnet which does not become and have presentation fluctuation in cost quantity since it is necessary to prepare the powder of the yttrium oxide which was excellent in reactivity or a degree of sintering by the alkoxide method etc. beforehand, or an aluminum oxide, baking of long duration is required for the solid phase technique which mixes and sinters oxide powder at an elevated temperature -- etc. -- there was a fault.

[0008] By the way, generally, if temporary quenching of the aluminum hydroxide is carried out, much detailed aluminum-oxide microcrystals will form the huge floc which arranged the crystallographic axis of each other and was combined firmly. The floc to which the crystallographic axis of microcrystal was equal resembles the skeleton particle which is the ensemble of microcrystal who left the appearance of mother salt, as a result of the crystal structure of mother salt ruling over and pyrolyzing. However, since the primary particle of the aluminum hydroxide which precipitated from the water solution is very detailed and smaller than the microcrystal of the aluminum oxide obtained after temporary quenching, it cannot explain structure of the floc of an aluminum oxide with the generating model of the conventional skeleton particle. In this case, it is the process which dries and carries out temporary quenching of the aluminum hydroxide, and when the primary particle of an aluminum hydroxide or the microcrystal of an aluminum oxide carries out a rearrangement, it is similar to a skeleton particle and it should be thought that it grew up to be the floc to which the direction of a crystallographic axis is equal. Anyway, since the attainment consistency by sintering is governed by the magnitude of floc, the aluminum hydroxide is considered to be one of the typical mother salt which becomes difficulty degree-of-sintering powder (the ceramics, vol.11, No.12, pp.1101-1108). Also when similarly carrying out temporary quenching of the precipitation which coprecipitated and obtained the hydroxylation yttrium and the aluminum hydroxide, the floc of a yttrium aluminum garnet similar to such a skeleton particle grows.

[0009] For this reason, by the former, most things for which the yttrium aluminum garnet powder of sinterable nature is manufactured from precipitation of a hydroxide were not considered. Invention of this application is made in view of the situation as above, cancels the fault of the manufacture approach of the conventional yttrium aluminum garnet powder, and aims at offering the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature which can manufacture the yttrium aluminum garnet powder which has the yttrium produced by the far easy chemical technique rather than the alkoxide method, and the degree of sintering which was excellent from precipitation of the hydroxide of aluminum.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Invention which this application requires for claim 1 as what solves the above-mentioned technical problem The water solution which discovers basicity is added to the acidic solution included at a rate of the yttrium aluminum garnet which generates yttrium ion and aluminum ion. Precipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide is made to generate, keeping pH at 6.5-10. Or multiple-times rinsing is carried out. this precipitation -- the precipitation which carried out separation removal of most mother liquors, and remained, or 1 more time -- It is 0.1 to the volume of precipitation, without drying the precipitation which carried out separation removal of most penetrant removers, and remained. It distributes to the organic solvent more than the amount of double. Subsequently, after drying, the manufacture approach of the

yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature characterized by carrying out temporary quenching at 500-1400 degrees C is offered. [0011] Moreover, in invention concerning above-mentioned claim 1, in case invention concerning claim 2 of this application distributes precipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide to an organic solvent, after it distributes to the organic solvent which dissolves water first and it carries out separation removal of most liquids, it distributes to the organic solvent which hardly dissolves water, and it offers the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of sinterable nature subsequently dried.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains in more detail about the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature invention this application. By invention of this application, it has sinterable nature from precipitation of the hydroxide of the yttrium produced by the far easy chemical technique and aluminum, and manufacture of the yttrium aluminum garnet powder of a high grade is attained from the conventional alkoxide method.

\*\*\*\* of <A> precipitation -- the acidic solution which contains in invention of this application the yttrium ion used for the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of sinterable nature and aluminum ion is obtained by dissolving yttrium sulfate, a yttrium chloride, a nitric-acid yttrium, etc. in the aqueous acids obtained by whether water-soluble aluminium compounds, such as the aqueous acids containing aluminum ion, for example, an aluminum sulfate, an ammonium alum, an aluminum chloride, and an aluminium nitrate, are dissolved in water, or aluminum is dissolved in the sulfuric acid of suitable concentration, a hydrochloric acid, a nitric acid, etc. Moreover, the acidic solution containing yttrium ion and aluminum ion is obtained by dissolving an yttrium and aluminum in the sulfuric acid of suitable concentration, a hydrochloric acid, a nitric acid, etc. The concentration which makes saturated-solution concentration an upper limit is sufficient as the concentration, and it is [ as opposed to / preferably / 1l. of water ] 0.05-0.5 by 50Y3 aluminum12 conversion. It may be about a mol.

[0013] The water solution which discovers the basicity used for invention of this application will not be restricted especially if pH of the water solution containing yttrium ion and aluminum ion can be made into the range of 6.5-10. It is based on a hydroxylation yttrium precipitating by six or more pH in limitation of pH 6.5-10, and dissolving an aluminum hydroxide by 12 or more pH. As long as it is in this pH range, both hydroxides precipitate completely on parenchyma. As a water solution which discovers basicity, water solutions, such as ammonia, a urea, an ammonium carbonate, and an ammonium hydrogencarbonate, are illustrated. The concentration of these water solutions is good by the concentration of the arbitration which makes saturated-solution concentration an upper limit, and is about 0.05-3 mols preferably at 1l. of water.

[0014] Since an ammonium carbonate and an ammonium hydrogencarbonate have the capacity which generates carbon dioxide gas and stirs reaction mixture when they are added to an acidic solution, they are desirable to making uniform precipitation generate. \*\* with the stable compound which decomposes gradually in reaction mixture like a urea, and discovers basicity -- especially since granular high precipitation is made to generate, it is desirable. on the other hand about this kind of compound, the reagent with which reaction time becomes long is expensive -- etc. -- since there is a fault, the compound which decomposes gradually in reaction mixture like a urea, and discovers basicity becomes suitable to manufacture the exotic material which wants to avoid grinding after temporary quenching if possible and which raised added value like a super-high grade ingredient.

[0015] When the coprecipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide has the high concentration of the nitrate ion in the solution which this generates, or a chlorine ion, primary particles are condensed coarsely and filtration becomes comparatively

easy. However, except precipitation containing sulfate ion, condensation solves easily in rinsing and it becomes jelly-like precipitation. If jelly-like precipitation is dried, a firm lump will be formed, even if it grinds and carries out temporary quenching with an alumina mortar etc., precise and firm floc will grow, and it will become a difficulty degree of sintering. However, even if it becomes jelly-like precipitation, the lump of the powder dried after distributing to an organic solvent is brittle, and can grind easily with an alumina mortar etc. So, in invention of this application, precipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide is distributed to an organic solvent, and a degree of sintering is improved.

[0016] However, since the inclination for firm floc to be intermingled is in the yttrium aluminum garnet powder after temporary quenching, in order to destroy condensation completely, grinders, such as a ball mill, need to grind. Moreover, the desiccation object of precipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide which carried out filtration separation of nitrate ion or the hydrochloric-acid ion from the water solution included so much is not so firm as the desiccation object acquired from precipitation of the shape of jelly by rinsing. However, the degree of sintering of the powder finally obtained for impurities, such as nitrate ion which remains after desiccation in this case even if it performs organic solvent processing, and a chlorine ion, deteriorates somewhat from the case where organic solvent processing of the jelly-like precipitation is carried out.

[0017] precipitation of the hydroxylation yttrium and aluminum hydroxide which were generated from the water solution containing sulfate ion on the other hand -- \*\* -- high floc is formed. This floc is comparatively stable, even if it rinses 2 to 3 times, it does not change even in the shape of jelly, and filterability is comparatively good. Especially the floc of the precipitation generated in the temperature of 50 degrees C or more is stable. thus, \*\* -- if it is high and stable floc is distributed to an organic solvent, whether the moisture in floc is easily permuted by the organic solvent, dries after filtration, or it evaporates and it dries dispersion liquid, without filtering, grinding of desiccation powder will be easily attained to a detailed particle. It realizes, as long as sulfate ion exists in a solution, and such effectiveness of sulfate ion is equally realized, before precipitation generates sulfate ion even if it adds, and whether it adds to the suspension after precipitation generates or nitrate ion and a chlorine ion exist.

[0018] Furthermore, in the case of sulfate ion, the growth promotion effectiveness of the floc in a temporary quenching stage can also be disregarded compared with nitrate ion or a chlorine ion. In these semantics, it can be told to a raw material that a sulfate or an ammonium sulfate is desirable. As mentioned above, although sulfate ion is effective in invention of this application, the critical point has that effectiveness by the low concentration side. namely, -- if 0.05 or more-time sulfate ion exists to the total quantity of yttrium ion and aluminum ion -- \*\* -- granular high precipitation generates and the stability of a granular particle increases along with the increment in sulfate ion concentration. However, sulfate ion is 1.2. When it becomes more than twice, when temporary quenching is carried out under the effect of the sulfate ion incorporated by the coprecipitation of a hydroxylation yttrium and an aluminum hydroxide, big floc generates, and it becomes impossible to make a precise sintered compact. For this reason, practical sulfate ion is 0.05-1.2 at the ratio of concentration to the total quantity of yttrium ion and aluminum ion. It is in the range. Preferably, it is 0.2-1.1. It is the range.

[0019] and the precipitation which carried out separation removal of most mother liquors, and remained in this way on that occasion although precipitation of the hydroxylation yttrium and aluminum hydroxide which were generated was separated from dispersion liquid in invention of this application -- 1 time -- or multiple-times rinsing

is carried out and separation removal of most penetrant removers is carried out. As an approach of separating precipitation from dispersion liquid, the decantation method and filtration are adopted suitably.

When the precipitation which is beyond distribution to the <B> organic solvent, and was made and separated [ generated and ] is dried, even if the primary particle of precipitation carries out a rearrangement, firm floc is formed and it distributes to an organic solvent, it is difficult to cancel condensation structure completely. Then, in invention of this application, it distributes to an organic solvent, without drying precipitation. It is desirable to precede with this and to rinse precipitation in distribution, as above-mentioned. The nitrate ion and the chlorine ion under precipitation are for promoting growth of floc during temporary quenching, and when it carries out temporary quenching of the precipitation to coincidence, it is also for harmful gas, such as nitric-acid gas, chlorine gas, and a sulfur dioxide, to occur. The approach usually performed is sufficient as the approach of rinsing, and it is good in the purity of extent it is expected in general rinsing that wash water is also. Usually, ion exchange water and distilled water are used.

[0020] The role which prevents formation of the firm floc which an organic solvent is permuted by the water under precipitation which remains after removing most moisture, and weakens the bonding strength between particles, and is produced when it dries is played. Although an organic solvent with hydrophilic properties, such as ethyl alcohol, methyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, a hexanol, an octanol, an acetic-acid ISOA meal, and a polyethylene glycol, or a polarity can be illustrated as such an organic solvent, for example, if the above purpose of use is filled, especially the class will not be restricted. Moreover, an organic solvent can also be made into those one sort or two sorts or more.

[0021] Even if it filters again after the organic solvent which can dissolve water in an organic solvent, for example, a carbon number, distributes since three or less alcohols can distribute precipitation easily and can also incorporate the water under precipitation, most moisture is removed, and a particle front face can be covered by the organic solvent. however -- the case where the organic solvent which can dissolve water is chosen since the effectiveness is not so large - - the assistance of sulfate ion -- \*\* -- it is desirable to generate precipitation of high floc.

[0022] And desiccation is performed after removing the organic solvent containing water. Or desiccation may be performed by evaporating an organic solvent with moisture, with precipitation distributed. It is difficult on parenchyma to distribute the settlings containing water on the other hand by the organic solvent which does not dissolve water. So, in choosing the organic solvent which does not dissolve water, the moisture which has covered the particle front face is evaporated and the molecule of an organic solvent permutes the water molecule on the front face of a particle at the same time it heats carrying out stirring mixing of the organic solvent including precipitation and evaporates an organic solvent. If an organic solvent is boiled, since the water molecule on the front face of the primary particle of precipitation will permute by the organic solvent molecule promptly, it is desirable. Neither is available, even if it carries out until the molecule of an organic solvent fully covers a precipitation particle front face, even if it performs evaporation of an organic solvent until it dries. What is necessary is for filtration just to remove an organic solvent in that case.

[0023] For the amount of an organic solvent, the effectiveness of the distribution to such an organic solvent is 0.1 to the volume of precipitation. It accepts more than by twice. Effectiveness improves so that the amount increases, but if it exceeds an amount 20 times, especially the improvement in remarkable effectiveness will no longer be accepted. In addition, after distributing precipitation in invention of this application to the organic solvent which dissolves

water first and carrying out separation removal of most liquids, when water is distributed to the organic solvent which hardly dissolves, since it is removed by filtration, the amount of organic solvents to evaporate can be reduced sharply and working hours are shortened, most organic solvents are desirable.

The hydroxylation yttrium and aluminum hydroxide which carried out <C> temporary-quenching coprecipitation are detailed, for this reason, a reaction advances promptly also at low temperature comparatively with 500 \*\*, and a stable yttrium aluminum garnet generates them to the melting point. Therefore, the range of 500-1400 degrees C is suitable for temporary-quenching temperature, and it is 700-1350 degrees C preferably.

[0024] An example is shown below and the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature invention this application is explained in more detail.

[0025]

[Example]

(An example 1, example 1 of a comparison) After dissolving nitric-acid yttrium 22g and ammonium-alum 45.3g in 1000ml distilled water, aqueous ammonia was added and pH was adjusted to 8. And this solution was held at 90 degrees C for 2 hours, keeping pH at 8. After filtering the generated precipitation, with distilled water, it washed twice and filtered again. The obtained precipitation is equally divided into two and it is 200ml immediately about one (example 1) of these. It distributes to isobutyl alcohol, dispersion liquid were quietly boiled in the nitrogen gas air current, moisture and an organic solvent were evaporated, and it dried. Precipitation (example 1 of a comparison) of the remaining one half was air-dried in the nitrogen gas air current. Both powder was lightly understood by the alumina mortar and the alumina pestle after desiccation, and temporary quenching was carried out at 1100 degrees C.

[0026] In this way, after breaking the obtained temporary-quenching powder for about 3 minutes by the alumina mortar and the alumina pestle, metal mold is used, and it is pressure 30MPa. It fabricated, and after carrying out the hydrostatic-pressure press by 200MPa(s) at the pan, it sintered at 1500 degrees C among the atmospheric-air ambient atmosphere for 2 hours. When the sintered density of the obtained sintered compact was investigated, the direction (example 1) which carried out organic solvent processing was 95% of theoretical density, and the more nearly unsettled one (example 1 of a comparison) was 65%.

[0027] Moreover, organic solvent processing and an unsettled yttrium aluminum garnet are used as a tablet with a diameter [ of about 5mm ], and a die length of about 6mm, respectively, and they are 10 degrees C / min about this. Contraction by sintering when carrying out a temperature up to 1570 degrees C was investigated. Drawing 1 showed the result. The yttrium aluminum garnet (example 1) which carried out organic solvent processing is far good compared with that (example 1 of a comparison) in which a contraction property does not carry out organic solvent processing so that clearly from this drawing 1. (Example 2 of a comparison) After dissolving nitric-acid yttrium 7g, ammonium-alum 14.4g, and 50g of ureas in 1000ml distilled water according to the approach indicated by JP,2-92817,A, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and it held to this temperature for 5 hours. Subsequently, 2l. water was added, disassembly of a urea was stopped, and it filtered. The generated precipitation was rinsed 3 times and it was air-dry in the nitrogen gas air current. The same processing as an example 1 was performed to the powder after desiccation on the same conditions.

[0028] When the sintered density of the obtained sintered compact was investigated, the sintered density of a yttrium aluminum garnet was 70% of theoretical density. Moreover, contraction by sintering was investigated like [ yttrium aluminum garnet / this ] the example 1, and that result was shown according to drawing 1.

(Example 2) It is 500ml in nitric-acid yttrium 11.02 g and 18.8g of

aluminium nitrates. After dissolving in distilled water, aqueous ammonia was added, pH was adjusted to 8, the precipitation generated after maintaining at this pH for 2 hours was filtered, and it distributed to isobutyl alcohol. Subsequently, dispersion liquid were quietly boiled in the nitrogen gas air current, moisture and an organic solvent were evaporated, and it dried. The same processing as an example 1 was performed to the powder after desiccation on the same conditions.

[0029] when the sintered density of the obtained sintered compact was investigated, the sintered density of a yttrium aluminum garnet was 85% of theoretical density. Moreover, contraction by sintering was investigated like [ yttrium aluminum garnet / this ] the example 1, and that result was shown according to drawing 1 . Of course, invention of this application is not limited by the above operation gestalt.

[0030]

[Effect of the Invention] By invention of this application, versatility is satisfactory and the yttrium aluminum garnet powder of sinterable nature can be manufactured as explained in detail above. Moreover, an organic solvent burns during temporary quenching, it is completely removed from powder and the yttrium aluminum garnet powder obtained also serves as a high grade. For this reason, the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature manufactured by invention of this application becomes very useful as raw material powder for manufacturing high-class ceramics, such as transparency sintered compacts, such as Na arc tube and a laser host ingredient, and a corrosion resisting material.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the correlation diagram having shown change of contraction by sintering of the yttrium aluminum garnet manufactured by the manufacture approach of the yttrium aluminum garnet powder of the sinterable nature invention this application with the example of a comparison.

---

[Translation done.]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**